

**HEXAGONAL-PLATE-LIKE BOEHMITE, HEXAGONAL-PLATE-LIKE ALUMINA,
AND METHOD FOR PRODUCING THEM**

Patent number: JP2003002642
Publication date: 2003-01-08
Inventor: HIRAI MINORU; KIDO KENJI; MITSUNAKA HIROFUMI;
INUBUSHI AKIYOSHI
Applicant: KAWAI SEKKAI KOGYO KK.; OTSUKA CHEM CO LTD
Classification:
- international: C01F7/02; C04B35/628
- european:
Application number: JP20010183414 20010618
Priority number(s):

Abstract of JP2003002642

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a hexagonal-plate-like boehmite and a hexagonal-plate-like alumina, which, when used as a filler, can keep small the anisotropy of a produced resin molding and further certainly exhibit their prescribed performances.

SOLUTION: The hexagonal-plate-like boehmite and the hexagonal-plate-like alumina have each an almost regular hexagonal plate form, 0.7-15 μ m external size, and 40-100 aspect ratio. The hexagonal-plate-like boehmite is obtained by hydrothermally treating aluminum hydroxide and boric acid or its salt. The hexagonal-plate-like alumina is obtained by baking the hexagonal-plate-like boehmite.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-2642

(P2003-2642A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 F 7/02		C 0 1 F 7/02	Z 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/628		C 0 4 B 14/30	4 G 0 7 6
// C 0 4 B 14/30		C 0 8 K 7/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/00		C 0 4 B 35/00	B

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-183414(P2001-183414)

(22) 出願日 平成13年6月18日(2001.6.18)

(71) 出願人 591051335

河合石灰工業株式会社

岐阜県大垣市赤坂町2093番地

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 平井 稔

岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工

業 株式会社内

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナ並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フィラーとして用いたときに、得られる樹脂成形物の異方性を小さく抑えることができるとともに、所定の性能を確実に発揮することができる六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナを提供することにある。

【解決手段】 六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナは、ほぼ正六角の板状をなし、外形サイズが0.7～15μmであり、アスペクト比が40～100である。六角板状ペーマイトは、ホウ酸又はその塩と水酸化アルミニウムとを水熱処理して製造される。また、六角板状アルミナは、この六角板状ペーマイトを焼成して製造される。

(2) 特開2003-2642(P2003-26)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 略六角の板状をなし、長径と短径の比が1～1.3であるとともに、アスペクト比が40～100であることを特徴とする六角板状ベーマイト。

【請求項2】 水酸化アルミニウムと、ホウ酸又はホウ酸のナトリウム塩、カルシウム塩、もしくはアンモニウム塩とを、pH調整剤としてナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種の水酸化物又はアルミン酸塩を添加してpHを8以上とした状態で130～250℃の温度で水熱処理することを特徴とする請求項1に記載の六角板状ベーマイトの製造方法。

【請求項3】 水酸化アルミニウムと、硝酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、硫酸、アクリル酸、メタクリル酸、ポリアクリル酸又はこれら酸のナトリウム塩、カルシウム塩、もしくはアンモニウム塩とを、pH調整剤としてナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種の水酸化物又はアルミン酸塩を添加してpHを8以上とした状態で130～250℃の温度で水熱処理することを特徴とする請求項1に記載の六角板状ベーマイトの製造方法。

【請求項4】 請求項2又は請求項3に記載の製造方法で得られる六角板状ベーマイトを450～1500℃の温度で焼成することにより得られ、略六角の板状をなし、長径と短径の比が1～1.3であるとともに、アスペクト比が40～100であることを特徴とする六角板状アルミナ。

【請求項5】 請求項2又は請求項3に記載の製造方法で得られる六角板状ベーマイトを450～1500℃の温度で焼成することを特徴とする六角板状アルミナの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、樹脂成形物のフィラー、塗料、化粧品、難燃剤、高温触媒担体、高温耐熱潤滑材、耐火物等の耐熱材料、湿度センサー、固体電解質、各種エレクトロニクス素子、分離膜、蛍光材料等として使用される六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナ並びにそれらの製造方法に関するものである。より詳しくは、樹脂成形物の機械的特性及び耐熱性を改善する補強用フィラー、制動材で使用される制動材用フィラー、膨張収縮を抑制するためのフィラー、ガスバリア性向上のためのフィラーとして好適な六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナ並びにそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、樹脂成形物の機械的特性及び耐熱性を改善するフィラーとしてアスペクト比の高いフィラーが用いられている。また、光輝性を目的とした化粧品や塗料においても、配向性が良好で光の散乱が少な

いことから、アスペクト比の高いフィラーが用いられている。さらには、ガスの透過距離を長くしてガスバリア性を向上可能なことから、食品フィルム、ガソリタンク等といったガスバリア性が求められるフィルムや樹脂成型品においても、より高いアスペクト比を有するフィラーが用いられている。そして、これら用途に用いられるアスペクト比の高いフィラーとしては、天然のマイカ、タルク、カオリン等の平板状フィラーが知られている。

【0003】また、ベーマイトやアルミナの中にも針状や板状の形態を有するアスペクト比の高いものが知られている。特にベーマイトに関しては、板状（薄片状）及び針状（フィブリル状）の形態を有するベーマイト（特開昭55-116622号公報）、所定の結晶軸（a軸）方向に長く伸びた六角板状の形態を有するベーマイト（特開昭60-46923号公報）、四角板状をはじめとする多角板状の形態を有するベーマイト（特開平5-279019号公報）、紡錘状、針状、鱗片状、六角板状、四角（正方形）板状の形態を有するベーマイト（特開平4-50105号公報）等が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来の板状をなすベーマイトやアルミナをフィラーとして使用する場合、天然のマイカ以上の特性、例えば引張り強さ、曲げ強さ等の機械的強度、成形の精密化に伴って近年重要視されている成形収縮率の制御等を発揮させるにはそのアスペクト比を40以上としなければならないという問題がある。そこで、板状をなすベーマイトのアスペクト比を高くする方法としては、リン酸イオンを添加する方法（特開平11-21125号公報）が開示されている。

【0005】しかし、この方法ではリン酸イオン量が少ない場合にはアスペクト比が40以上とならず、またリン酸イオン量が多い場合にはリン酸イオンの結晶成長抑制効果が必要以上に現れ、結晶の形状が板状面の縦横比が大きくなって短冊状になったり、粒子の外周縁が不均一な形状となったり、板状ではなく粒状になってしまったりする等の不具合を生じる。このように結晶の形状が乱れる場合、成形時の樹脂の流れ方向とその流れ方向に直角な方向との間で樹脂成形物の性質、特に線膨張係数に差が生じる（異方性）という問題があった。この異方性は反りや歪みの原因となるため、特に精密な寸法精度が求められる用途に用いることには問題がある。加えて、リン酸は、その添加量が若干異なるだけで結晶の形状に非常に大きな影響を与えることから反応を調整しにくく、実生産には向かないという問題があった。

【0006】この発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、フィラーとして用いたときに、得られる樹脂成形物の異方性を小さく抑えることができることと

(3) 特開2003-2642(P2003-26p?)

に、所定の性能を確実に発揮することができる六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナを提供することにある。また、他の目的とするところは、上記のような優れた特性を有する六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナを効率よく製造することができる六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の六角板状ベーマイトの発明は、略六角の板状をなし、長径と短径の比が1～1.3であるとともに、アスペクト比が40～100であることを特徴とするものである。

【0008】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の六角板状ベーマイトの製造方法の発明であって、水酸化アルミニウムと、ホウ酸又はホウ酸のナトリウム塩、カルシウム塩、もしくはアンモニウム塩とを、pH調整剤としてナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種の水酸化物又はアルミン酸塩を添加してpHを8以上とした状態で130～250℃の温度で水熱処理することを特徴とするものである。

【0009】請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の六角板状ベーマイトの製造方法の発明であって、水酸化アルミニウムと、硝酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、硫酸、アクリル酸、メタクリル酸、ポリアクリル酸又はこれら酸のナトリウム塩、カルシウム塩、もしくはアンモニウム塩とを、pH調整剤としてナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種の水酸化物又はアルミン酸塩を添加してpHを8以上とした状態で130～250℃の温度で水熱処理することを特徴とするものである。

【0010】請求項4に記載の六角板状アルミナの発明は、請求項2又は請求項3に記載の製造方法で得られる六角板状ベーマイトを450～1500℃の温度で焼成することにより得られ、略六角の板状をなし、長径と短径の比が1～1.3であるとともに、アスペクト比が40～100であることを特徴とするものである。

【0011】請求項5に記載の六角板状アルミナの製造方法の発明は、請求項2又は請求項3に記載の製造方法で得られる六角板状ベーマイトを450～1500℃の温度で焼成することを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体化した実施形態を詳細に説明する。六角板状ベーマイト[A1O(OH)]は、そのアスペクト比が40～100という高いアスペクト比を有するものであり、この六角板状ベーマイトを原料として使用することにより、六角板状アルミナ(A1₂O₃)が得られる。そして、これら六角板状ベーマイト及び六角板状ベーマイトは、合成樹脂を主成分

とする樹脂成形物に含有され、そのフィラーとされたり、光輝性を目的とした化粧品や塗料に含有されたり等して多岐に渡って使用される。

【0013】ここで、樹脂成形物の主成分である合成樹脂について説明する。樹脂成形物の主成分である合成樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、合成ゴム類等、特に限定されない。前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の汎用プラスチック、ポリアミド、ABS樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等のエンジニアリングプラスチック等を挙げることができる。

【0014】前記エラストマーとしては、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。前記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、ポリビニルエステル、フェノール樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド、尿素樹脂、メラミン含有樹脂、ポリウレタン等を挙げることができる。前記ゴム類としては、加硫又は未加硫の天然ゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)、イソプレンゴム、イソブチレン-イソプレンゴム、NBR、SBR等を挙げることができる。

【0015】また、前に挙げた合成樹脂を二種以上混合した混合物でもよく、例えばポリカーボネートとABS樹脂、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン等のポリマーアロイを用いてもよい。このとき互いに非相溶性の樹脂を組み合わせる場合には従来公知の相溶化剤を使用してもよい。

【0016】次に、六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナについて説明する。六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナは、それら粒子の平面形状がほぼ正六角形をなす板状をなしている。また、それらの平面形状は正六角形ではなくとも、六個の角部を有する略六角形であり、異方性の小さなものであれば、例えば、各角部を結ぶそれぞれの辺の長さが若干異なっていたり、各辺のうち少なくとも一辺が曲線となっていたりしてもよい。そして、これより以下に記載する六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナの外径サイズとは、ベーマイト粒子又はアルミナ粒子の最大寸法であり、正六角形ならばその対角線の長さを示し、略六角形ならば最長の対角線の長さを示すものとする。加えて、六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナのアスペクト比とは、前記外径サイズを当該ベーマイト粒子又はアルミナ粒子の厚さで除した値を示すものとする。

(4) 特開2003-2642 (P2003-26p7)

【0017】六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナの外径サイズは好ましくは0.7~15.0 μ mであり、より好ましくは3.0~12.0 μ mであり、さらに好ましくは6.0~10.0 μ mである。その中でも、樹脂用フィラーとして用いる場合は3.0~12.0 μ mが好ましく、制動材用のフィラーの場合は10.0~15.0 μ mが好ましい。六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナの外径サイズが0.7 μ m未満の場合、アスペクト比が小さくなるため、フィラーとしての性能が著しく低下するおそれがある。また、外径サイズが15.0 μ mより大きい場合、フィラーとして使用した際に樹脂成形物より成形された成形体の表面の平滑性を低下させるとともに、ペーマイト粒子及びアルミナ粒子1個当たりの重量が増すためにその単位重量当たりの効果が小さくなる可能性がある。加えて、外径サイズが15.0 μ mより大きい場合、その外径サイズが小さくなるように粉碎等の処理を行わねばならず、製造作業が煩雑なものとなるおそれもある。

【0018】六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナのアスペクト比は40~100である。また、六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナのアスペクト比として、好ましくは45~100であり、さらに好ましくは50~100である。アスペクト比が40未満の場合、アスペクト比の高い六角板状の形態とは言い難くなり、従来のフィラーとして用いられる天然のマイカと比較した場合、その効果が弱く、フィラーとしての性能が劣り、優れた特性を発揮することはできない。また、アスペクト比が100より高い場合、相対的に粒子の厚みが薄くなり、破損しやすく、フィラーとして用いた場合に十分な補強性能を発揮できない。なお、六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナのアスペクト比は高いものほど好ましくはあるが、この場合、アスペクト比を高くするにつれ、一次粒子が互いに接合し、連晶と呼ばれる凝集粗大粒子が増加してしまうため、アスペクト比が100より高い六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナの製造は困難なものとなっている。

【0019】続いて、上記六角板状ペーマイトの製造方法について説明する。六角板状ペーマイトを製造する場合には、まず、水酸化アルミニウムに酸又はその塩を添加し、得られた反応原料をオートクレーブ内に充填する。その後、水の存在下で反応原料を加圧加温し、静置下（無攪拌下）又は低速攪拌下にて水熱合成を行う。そして、水熱合成により得られた反応生成物を洗浄、戸過、乾燥等することによって目的とする六角板状ペーマイトが得られる。

【0020】前記反応原料を構成する水酸化アルミニウムには、その平均粒子径が0.5~20.0 μ mのものを使用することが好ましく、1.0~10.0 μ mがより好ましい。平均粒子径が0.5 μ m未満の場合、反応生成物としての六角板状ペーマイトの外径サイズが0.

7 μ m未満になるおそれがある。平均粒子径が20 μ mより大きい場合、六角板状ペーマイトの外径サイズが15 μ mを超えたり、ブロック（塊状）となるおそれがあり好ましくない。

【0021】また、水酸化アルミニウムの製造方法としてはアルミン酸ナトリウム水溶液への炭酸ガスの導入による方法、結晶核添加による方法等が挙げられる。ペーマイト製造に用いられる水酸化アルミニウムには、前に挙げた方法により製造されるとき、その製造工程中に析出したものが好ましく、製造後、粉碎により粒度調整されたものは好ましくない。これは、粉碎により粒度調整された水酸化アルミニウムは、粒度分布が広い、機械的力により表面が活性化される等の理由により、ブロック又は連晶のような凝集物になりやすいためである。

【0022】前記反応原料を構成する酸又はその塩としては、ホウ酸又はホウ酸のナトリウム塩、カルシウム塩、もしくはアンモニウム塩が用いられる。これ以外にも、ホウ酸のバリウム塩、ストロンチウム塩又はマグネシウム塩を用いてもよい。ホウ酸又はその塩を用いると、ホウ酸又はその塩中のホウ素がアルミニウムと相互作用しやすいと思われ、アスペクト比を高めることが可能であると考えられる。さらに、ホウ酸のアンモニウム塩は、アスペクト比を高めるとともに、粒子の形状を短冊状、針状、円盤状等とすることなく板状に維持することができることから好ましいと考えられる。このため、前に挙げたホウ酸又はその塩は、単独で用いてもよいし、例えばホウ酸及びホウ酸のアンモニウム塩を混合して使用する等というように、その中から二種以上を選び、組み合わせ用いてもよい。

【0023】また、上記のホウ酸又はその塩以外に、酸又はその塩として、硝酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、硫酸、アクリル酸、メタクリル酸、ポリアクリル酸又はこれら酸のナトリウム塩、カルシウム塩、もしくはアンモニウム塩を用いてもよい。これら酸又はその塩を用いても、ホウ酸又はその塩を用いた場合と同じく、アスペクト比が高く、六角板状のペーマイトを得ることができる。但し、これら酸又はその塩を用いる場合、ペーマイトのサイズが大きくなると、高いアスペクト比で、かつ正六角板状のものを得にくくなるおそれがある。例えば、硝酸、酢酸等のように酸によっては所定の添加量であれば六角板状のペーマイトが得られるが、所定の添加量を越え、過剰に添加するとペーマイトが円盤状になってしまうおそれがある。このため、サイズが大きく、高いアスペクト比でかつ正六角板状のペーマイトを得るにはホウ酸又はその塩を用いることが最も好ましい。

【0024】この他の酸として、前に挙げた酢酸、ギ酸、プロピオン酸、アクリル酸及びメタクリル酸以外の単一のカルボキシル基を有するカルボン酸、ポリアクリル酸以外の複数のカルボキシル基を有するポリカルボン酸を用いてもよい。なお、これらカルボン酸及びポリカ

(5) 特開2003-2642(P2003-266)

ルボン酸のナトリウム塩、カルシウム塩又はアンモニウム塩を用いてもよい。加えて、酸の塩としては、これより前に挙げた酸のバリウム塩、ストロンチウム塩又はマグネシウム塩を用いてもよい。さらに加えて、前に挙げた酸又はその塩は、単独で用いてもよいし、例えばホウ酸及びギ酸を混合したり、硝酸及びホウ酸のアンモニウム塩を混合したり等というように、ホウ酸又はその塩を含めた酸又はその塩の中から二種以上を選び、組み合わせ用いてもよい。

【0025】上記のような酸を適量だけ添加すると、酸が成長過程のペーマイトの厚み方向の表面に吸着し、ブロックすることにより、ペーマイトの厚み方向の成長を抑制するため、得られる六角板状ペーマイトのアスペクト比を高めることが可能となる。しかし、酸を過剰に添加した場合には、酸がペーマイトの全表面に吸着し、全ての方向の成長を抑制してしまうため、このような場合にはペーマイトのアスペクト比は40以下となってしまう、これがさらに進行すると、アスペクト比が1となってペーマイトは球状、楕円球状等のような粒状になってしまう。

【0026】また、反応原料にはpH調整剤として、ナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムより選ばれる少なくとも1種の水酸化物又はアルミン酸塩が添加される。これら以外のpH調整剤として、セリウムの水酸化物を単独で又は前に挙げたpH調整剤の中から一種以上を選び、組み合わせて添加してもよい。このとき、反応原料のpHが8以上となり、好ましくはpHが11以上となるように調整することが好ましい。なお、pH調整剤は必要に応じて加えればよく、pH調整剤を加えずとも反応原料のpHが8以上ならば、pH調整剤を添加せずに反応原料を構成してもよい。

【0027】前に挙げたpH調整剤のうち、ペーマイトの形態を制御するには、ストロンチウム及びバリウムの水酸化物又はアルミン酸塩が好ましい。また、工業的には毒性がなく安価なカルシウムの水酸化物又はアルミン酸塩が特に好ましい。これらpH調整剤を反応原料に添加し、アルカリ性の反応系とすることで、原料である水酸化アルミニウムの溶解度が増し、反応時間の短縮を図ることができるとともに、無添加の場合と比較して得られるペーマイトの大きさを増すことが可能となる。

【0028】前記反応原料を構成するとき、酸又はその塩の添加量は、水酸化アルミニウムの添加量に対して0.5～5モル%であることが好ましく、2～4モル%であることがより好ましい。水酸化アルミニウムの添加量に対して0.5モル%未満の場合、このような少量で効果のある酸又はその塩を使用すると、微量の添加でもペーマイトの形状に対する影響が大きくなるものとなり、製造の管理が難しく、とくに製造コストを削減するために反応母液をリサイクルする製造方法等を実施する場合に

添加量の管理が非常に困難なものとなる。また、添加量が5モル%を超えると板状ペーマイトのアスペクト比が40以下となりやすくなる。なお、酸の種類によって酸又はその塩の添加量は異なり、ホウ酸の場合には最適な添加量は水酸化アルミニウムの添加量に対して2モル%である。

【0029】また、反応原料にpH調整剤を添加するとき、pH調整剤の添加量は、pHが8以上、好ましくは11以上となるように、水酸化アルミニウムの添加量に対して25モル%以下であることが好ましい。ペーマイトの水熱合成は以前から溶解析出反応と知られているがpHを11未満にすると原料の水酸化アルミニウムが溶解しにくく、反応時間が長くなるため好ましくない。

【0030】オートクレーブ内に反応原料として投入される水の量は、水酸化アルミニウムに対して重量比で好ましくは2～24倍、より好ましくは3～10倍、さらに好ましくは5倍である。この重量比が2倍未満では反応原料を充分に反応させることができず、24倍を超えると無駄な水の量が増加して製造コストが高くなるとともに生産性が低下する。

【0031】水熱合成を行うとき、オートクレーブ内の温度は130～250℃、好ましくは130～180℃、さらに好ましくは130℃以上で150℃未満に設定される。この温度が130℃未満では反応生成物としてペーマイトを得ることが困難であり、300℃を超えるとその温度を維持するのに大量のエネルギーが消費されるので経済的でない。温度が180℃を超えると圧力が1.00MPaを越えるためオートクレーブ、バルブ、ポンプ等の設備が汎用品を使用できなくなるので経費がかかり好ましくない。

【0032】なお、温度が高いと結晶の溶解析出反応、いわゆる結晶成長速度が早くなるため、核生成量が増えてサイズが小さくなるとともに結晶の厚み方向への成長量が増加することから、生成されるペーマイトのアスペクト比が小さくなってしまう。このため、オートクレーブ内の温度は、より低温度である150℃未満が好ましい。また、オートクレーブ内の圧力は、上記の反応温度で得られる自然発生圧力が好ましい。強制的に加圧して自然発生圧力以上の圧力で反応させることにより反応時間の短縮等を図ることも可能であるが、製造設備が高価となるため好ましくない。

【0033】反応時間は、攪拌又は静置下のそれぞれの状況に応じて加熱時間は異なるが、好ましくは4～24時間である。4時間未満では未反応の水酸化アルミニウムが残るため好ましくない。また、24時間を超えて反応させることにより結晶性を良くすることもできるが、24時間以内に95%以上の反応が終了するため、それ以上反応時間を延ばすことはエネルギーの浪費であり経済的でないうえ、生産効率が悪くなるため好ましくない。

(6) 特開2003-2642(P2003-2646)

【0034】水熱処理の際に反応原料を攪拌する場合は回転速度150rpm以下で攪拌するのが好ましい。この回転速度が150rpmを超えると、剪断力によって結晶が小さくなるおそれがあるので好ましくない。水熱処理を攪拌下で行うと反応系内を均一にして反応効率を向上させることができる。一方、水熱処理を静置下で行うと結晶の成長を促進することができる。このため、反応を静置下で行うか攪拌下で行うかは目的に応じて選択することが好ましく、両者を組み合わせてもよい。

【0035】次に、六角板状アルミナの製造方法について説明する。六角板状アルミナは、上述の方法で得られる六角板状ベーマイトを、例えば電気炉等で450～1500℃の温度で焼成することによって製造される。このとき、450～900℃では γ -アルミナ、900～1100℃では δ -アルミナ、1100～1200℃では θ -アルミナ、1200～1500℃では α -アルミナが主に得られる。また、焼成温度が450℃未満ではアルミナを得ることが困難であり、1500℃を超えるとその温度を維持するのに大量のエネルギーが消費されるので経済的でなく、そのうえ焼結又は粒成長して比表面積が小さくなる。

【0036】六角板状ベーマイトを焼成して得られる六角板状アルミナは、焼成前の六角板状ベーマイトの形状を保持しており、これはアルミナの種類によらない。樹脂用フィラーとして使用する場合は、硬度の高い α -アルミナでは成形機の摩耗が著しいので、比較的硬度の低い γ 、 δ 、 θ -アルミナが好ましく、その中でも比表面積の大きい γ -アルミナが特に好ましい。触媒担体として使用する場合も比表面積の大きい γ -アルミナが好ましい。一方、耐熱材料として使用する場合は、最も安定な α -アルミナが好ましい。

【0037】焼成時間は、好ましくは1～4時間、さらに好ましくは1.5～3.5時間である。1時間未満では焼成が不十分となってアルミナを得ることが困難である。また、4時間以内でアルミナ化がほぼ完了するので4時間を超える焼成は経済的でない。

【0038】続いて、樹脂成形物の製造方法について説明する。実施形態の樹脂成形物は、各種樹脂とフィラーよりなる組成物から成形される従来の樹脂成形物と同様にして製造される。具体的には六角板状ベーマイトと六角板状アルミナの少なくとも一方を原料樹脂に配合して混練機にて混練し、成形機にて成形加工することにより得られる。

【0039】熱可塑性樹脂の場合を例にとると、六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナの少なくとも一方と、原料樹脂とをタンブラー、リボンミキサー等であらかじめ混合し、その混合物を混練機としての一軸又は二軸押出機にて熔融混練した後、射出成形機等にて成形を行う。なお、六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナの少なくとも一方と、原料樹脂とを混練機にそれぞれ別

個に定量供給するようにしてもよい。また、混練機は、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等、適用する樹脂等に応じて適宜選択して使用される。

【0040】前記の実施形態によって発揮される効果について、以下に記載する。実施形態の六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナは、その外径サイズが0.7～15 μ mと大きく、またアスペクト比も40～100と高くなっている。従来でも外径サイズをこれより大きなものとするによりアスペクト比を高くすることは可能ではあったが、0.7～15 μ mといった外径サイズで、40～100といった高いアスペクト比を有するベーマイト及びアルミナを製造することは非常に困難であり、また、これより大きな外径サイズでは樹脂成形物のフィラーとして不適であった。このため、樹脂成形物のフィラーとして好適に使用することができ、天然のマイカ等と比較してもその効果に遜色はなく、より優れた特性を発揮することができる。よって、これらをフィラーとして含有する樹脂成形物は、機械的強度が向上され、優れた特性を有し、さらには優れた耐熱性をも有する。

【0041】また、六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナは、ほぼ正六角形に近い板状の形態であるため、従来例のようにリン酸等の添加で得られる短冊状の形態をなす板状ベーマイト及び板状アルミナに比べて二次元平面内での異方性が小さい。このため、樹脂成形物に生じる異方性を小さく抑えることができる。従って、樹脂成形物の機械的強度や線膨張率等といった機械的特性及び耐熱性の方向によるばらつきを小さく抑えることができる。よって、精密な寸法精度が要求される用途にも好適に用いることができる。

【0042】六角板状ベーマイトは、酸又はその塩と、水酸化アルミニウムとを、pH調整剤によりそのpHが8以上となるように調整しながら130～250℃の温度で水熱合成することにより製造される。そして、水酸化アルミニウムの添加量に対して酸又はその塩の添加量を0.5～5モル%の範囲に設定することにより、最適量の酸又はその塩と、水酸化アルミニウムとを反応させることができる。このため、高度なアスペクト比を有する六角板状ベーマイトを効率よく製造することができる。

【0043】加えて、このとき用いられる酸又はその塩には主としてホウ酸又はその塩が用いられている。このホウ酸は、その最適な添加量が水酸化アルミニウムの添加量に対して2モル%であり、従来例で挙げたリン酸のように若干の添加量の変化で結晶の形状に非常に大きな影響を与えるような酸ではないため、反応の調整を容易なものとしことができ、安価かつ簡易に六角板状ベーマイトを得ることができる。さらに、比較的低耐圧のオートクレーブ等を用いて製造することができるため、製造設備が安価かつ簡易である。

(7) 特開2003-2642 (P2003-264

【0044】また、六角板状アルミナは、上記六角板状ベーマイトを450～1500℃の温度で焼成することにより製造されるため、優れた特性を有する六角板状アルミナを効率よく製造することができる。

【0045】実施形態の六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナは、固体潤滑剤、化粧品等の滑性を目的とするフィラーとしても好適に使用することができる。これは、六角板状ベーマイト及び六角板状アルミナが高いアスペクト比を有する板状であるために、従来のアスペクト比の小さいベーマイト及びアルミナに比べてフィラーにとって重要な配向性を大きくすることができるためである。また、塗料や化粧品の光輝性を目的とするフィラーにも好適に使用することができる。これは高いアスペクト比を有するため、配向性が高く乱反射が小さくなり、より光輝性が増すためである。また、酸化チタン等の屈折率の高い物質や銀などの反射率の高い物質で表面処理をして使用することもできる。

【0046】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げ、前記実施形態をさらに具体的に説明する。(比較例1～3)反応原料を水酸化アルミニウム100モルとし、これにpH調整剤として比較例1及び2では水酸化ナトリウム(NaOH)25モルを、比較例3では酢酸カルシウム(CaAc₂)13モルを添加し、これらを水39.0kgと共にオートクレーブ内に充填してオートクレーブ内の温度を170℃に設定した。このとき、比較例1では平均粒子径が0.5μmの水酸化アルミニウムを用い、比較例2及び3では平均粒子径が2.5μmの水酸化アルミニウムを用いた。そして、その温度を10時間保持し、自然発生圧力のもと静置下でオートクレーブ内の反応原料を反応させ、反応後の生成物を水洗、濾過、乾燥して

それぞれ目的とするベーマイトを得た。

【0047】これらベーマイトは、表1に示すように、比較例1では外径サイズが2.5μm、アスペクト比が30の六角板状の形態であり、比較例2では外径サイズが6.0μm、アスペクト比が35の六角板状の形態であり、比較例3では外径サイズが3.1μm、アスペクト比が16の六角板状の形態であった。

【0048】また、これらベーマイトを1350℃で3時間加熱することによりそれぞれ目的とするアルミナを得た。これらアルミナは、出発物質であるベーマイトの性状をそれぞれ維持しており、比較例1では外径サイズが2.5μm、アスペクト比が36の六角板状の形態であり、比較例2では外径サイズが6.0μm、アスペクト比が50の六角板状の形態であり、比較例3では外径サイズが0.8μm、アスペクト比が16の六角板状の形態であった。

【0049】(比較例4～5及び実施例1～14)反応原料の組成及びpH調整剤をそれぞれ表1及び表2に示すように変更した以外は比較例1と同様の操作を行い、目的とするベーマイト及びアルミナを得た。得られたベーマイトについて、形態、外径サイズ及びアスペクト比をそれぞれ観察、測定した結果を表1及び表2に示す。ただし、いずれの例においても、得られるアルミナは出発物質であるベーマイトの性状を維持しており、そのベーマイトと同一の形態、外径サイズ及びアスペクト比を示した。なお、比較例4～5、実施例1～5及び実施例8～13では平均粒子径が0.5μmの水酸化アルミニウムを用いたが、実施例6、7及び14では平均粒子径が2.5μmの水酸化アルミニウムを用いた。

【0050】

【表1】

	反応原料				pH調整剤		ベーマイト及びアルミナ		
	水酸化アルミニウム 平均粒子径 (μm)	添加量 (モル)	酸又はその塩 種類	添加量 (モル)	種類	添加量 (モル)	外径サイズ μm	アスペクト比	形状
比較例1	0.5	100	—	—	NaOH	25.0	2.5	30	六角状
比較例2	2.5	100	—	—	NaOH	25.0	6.0	35	六角状
比較例3	2.5	100	—	—	CaAc ₂	13.0	3.1	16	六角状
比較例4	0.5	100	リン酸アンモニウム	0.3	NaOH	25.0	3.0	50	短冊状
比較例5	0.5	100	リン酸アンモニウム	1.0	NaOH	25.0	1.0	11	短冊状
比較例6	0.5	100	リン酸アンモニウム	2.5	NaOH	25.0	0.7	7	粒状

【0051】

【表2】

(8) 特開2003-2642(P2003-261)

	反応原料				pH調整剤		ベーマイト及びアルミナ		
	水酸化アルミニウム	酸又はその塩			種類	添加量 (モル)	外径サイズ μm	アスペクト比	形状
	平均粒子径 (μm)	添加量 (モル)	種類	添加量 (モル)					
実施例1	0.5	100	ホウ酸	1.0	NaOH	25.0	3.0	50	六角状
実施例2	0.5	100	ホウ酸	2.0	NaOH	25.0	4.0	80	六角状
実施例3	0.5	100	ホウ酸	2.5	NaOH	25.0	3.0	60	六角状
実施例4	0.5	100	ホウ酸	2.0	NaOH	13.0	3.0	60	六角状
実施例5	0.5	100	ホウ酸	2.0	NaAlO ₂	25.0	4.0	80	六角状
実施例6	2.5	100	ホウ酸	2.0	NaAlO ₂	25.0	7.0	78	六角状
実施例7	2.5	100	ホウ酸	2.0	NaAlO ₂	17.0	6.0	75	六角状
実施例8	0.5	100	ホウ酸	2.0	Ca(OH) ₂	13.0	4.0	57	六角状
実施例9	0.5	100	ホウ酸	2.0	Ba(OH) ₂	13.0	5.0	71	六角状
実施例10	0.5	100	ホウ酸	2.0	Sr(OH) ₂	13.0	5.0	71	六角状
実施例11	0.5	100	ホウ酸Na	2.0	NaOH	25.0	4.0	67	六角状
実施例12	0.5	100	酢酸	3.4	NaOH	17.0	4.0	67	六角状
実施例13	0.5	100	ギ酸	3.4	NaOH	17.0	4.0	57	六角状
実施例14	2.5	100	硝酸	3.4	NaOH	17.0	9.0	90	六角状

比較例1～3の結果より、比較例1～3は、そのアスペクト比が40に満たなかった。また、比較例1及び比較例2は六角板状ではあるが、正六角板状ではなく、菱形に似た六角板状であり、異方性を生じやすいものであった。

【0052】比較例4～6の結果より、リン酸アンモニウムを使用した場合、リン酸アンモニウムの添加量の違いにより、ベーマイト及びアルミナの外径サイズ及びアスペクト比が大きく異なることが示された。ただし、比較例4の結果より、リン酸アンモニウムの添加量を適正なものとするにより、外径サイズが0.7～15 μm の範囲内であり、アスペクト比が40～100とはなるが、形状が短冊状となることが示された。

【0053】これに対し、実施例1～11の結果より、ホウ酸又はその塩と、水酸化アルミニウムとを水熱処理することにより得られるベーマイト及びアルミナは、六角板状をなし、外径サイズが0.7～15 μm の範囲内であり、アスペクト比が40～100であることが示された。このことから、ホウ酸又はその塩と、水酸化アルミニウムとを水熱処理することにより得られるベーマイト及びアルミナは、適度な外径サイズを有しつつ、そのアスペクト比が高いことが示された。また、実施例12～14の結果より、ホウ酸以外の酸と、水酸化アルミニウムとを水熱処理することにより得られるベーマイト及びアルミナは、六角板状をなし、外径サイズが0.7～15 μm の範囲内であり、アスペクト比が40～100であることが示された。

【0054】(機械的特性の評価) 上記の実施例2, 7, 12で得られたベーマイトを二軸押し出し機((株)日本製鋼所製の商品名TEX44)を用い、ナイロン66((株)東レ製の商品名アミランCM300

1N)とベーマイトが30重量%、ナイロン66が70重量%になるようにサイドフィード方式で混練した。このとき、二軸押し出し機のシリンダー温度は270℃、スクリー回転数は150rpmであった。次に、ナイロン66及びベーマイトの混合物を径が3.5mmのダイから押し出し、冷却した後、ストランドカットを行うことにより、実施例2, 7, 12のベーマイトをそれぞれ含有する樹脂成形物のペレットを得た。また、比較例2～4で得られたベーマイトについても同様の処理を行うことにより、比較例2～4のベーマイトをそれぞれ含有する樹脂成形物のペレットを得た。さらに、外径サイズが10 μm と5 μm で、アスペクト比がともに30である2種類の天然のマイカを使用し、これらについても同様の処理を行うことにより、比較例7及び8の樹脂成形物のペレットを得た。

【0055】次いで、上記の各ペレットから射出成形機(日精樹脂工業(株)製の商品名FS-150N)を用い、シリンダー温度280℃、金型温度80℃でJIS規格に準拠する実施例2, 7, 12及び比較例2～4, 7, 8のそれぞれの試験片を成形した。そして、これらの試験片を用い、JIS K 7113に規定される引張り強さ、JIS K 7203に規定される曲げ強さ、JIS K 7110に規定されるノッチ付き試験片のアイゾット衝撃強さを測定した。加えて、これらの試験片について、ASTM D 955に規定される成形収縮率を射出成形する際の樹脂の流れに対して直角方向(TD)と平行方向(MD)で測定し、これらの比から成形収縮比(TD/MD)を算出した。この結果を表3に示す。

【0056】

【表3】

(9) 特開2003-2642(P2003-26=

	種類	外径サイズ (μm)	アスペクト比	形状	引張り強さ (MPa)	曲げ強さ (MPa)	衝撃強さ (J/m ²)	成形収縮比
比較例2	ペーマイト	6.0	50	菱形状	98	161	32	1.21
比較例3	ペーマイト	3.1	16	六角状	91	143	26	1.18
比較例4	ペーマイト	3.0	35	短冊状	86	148	36	1.26
比較例7	マイカ	10.0	30	ランダム	94	148	28	1.25
比較例8	マイカ	5.0	30	ランダム	89	140	27	1.20
実施例2	ペーマイト	4.0	80	六角状	102	182	31	1.09
実施例7	ペーマイト	6.0	75	六角状	108	164	37	1.06
実施例12	ペーマイト	4.0	67	六角状	94	151	27	1.14

表3の結果より、比較例3、4のペーマイトは、比較例7、8のマイカと比較して、引張り強さ、曲げ強さ、衝撃強さ及び成形収縮比はほとんど差がなく、マイカ以上の特性を発揮しているとはいえないことが示された。また、比較例2のペーマイトは、引張り強さ、曲げ強さ及び衝撃強さについてはマイカ以上の特性を発揮していることが示されたが、成形収縮比についてはほとんど差がなく、マイカ以上の特性を発揮しているとはいえないことが示された。

【0057】これに対し、実施例2、7、12のペーマイトは、引張り強さ、曲げ強さ及び衝撃強さがマイカ以上の特性を発揮している。さらに、成形収縮比は、どれも1に近く、つまり成形収縮率の縦横比がほとんど同じであり、面内等方性が高く、マイカ以上の特性を発揮していることが示された。以上の結果より、六角板状をなし、外径サイズが0.7～15 μm の範囲内であり、アスペクト比が40～100であるペーマイト及びアルミナは、マイカ以上の特性を発揮することが示された。

【0058】なお、本実施形態は、次のように変更して具体化することも可能である。

・ 樹脂成形物の製造の際に、本発明の効果を損なわない範囲で従来公知の各種添加剤を原料樹脂に配合してもよい。この添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、顔料等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、導電性付与剤、核形成剤、加硫剤等を挙げることができる。また、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ワラストナイト、チタン酸カリウム、ガラス繊維、カーボン繊維等、その他のフィラーを併用してもよい。

【0059】・ 六角板状ペーマイト及び六角板状アルミナを従来公知の方法で表面処理してから樹脂成形物の製造に用いるようにしてもよい。この表面処理の方法としては、インテグラルブレンド法、乾式法、湿式法を挙げることができる。また、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系、リン酸系、アミノ酸系の表面処理剤を使って表面処理を行ってもよい。

【0060】・ 本発明の六角板状ペーマイト及び六角

板状アルミナの用途はフィラーに限定されるものでなく、触媒担体、耐熱潤滑材、耐熱材料等に用いてもよい。さらに、前記実施形態より把握できる技術的思想について以下に記載する。

【0061】・ 外径サイズが0.7～15.0 μm であることを特徴とする請求項1に記載の六角板状ペーマイト。このように構成した場合、フィラーとしての性能を効率よく維持することができる。

【0062】・ 外径サイズが0.7～15.0 μm であることを特徴とする請求項4に記載の六角板状アルミナ。このように構成した場合、フィラーとしての性能を効率よく維持することができる。

【0063】・ 水酸化アルミニウムの添加量に対して酸又はその塩の添加量が0.5～5モル%であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の六角板状ペーマイトの製造方法。このように構成した場合、ペーマイトのアスペクト比を高く維持しつつ、製造の管理を容易なものとすることができる。

【0064】・ 水酸化アルミニウムの添加量に対してpH調整剤の添加量が25モル%以下であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の六角板状ペーマイトの製造方法。このように構成した場合、pHを8以上に効率良く維持することができる。

【0065】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば、次のような効果を奏する。請求項1又は請求項4に記載の発明によれば、フィラーとして用いたときに、得られる樹脂成形物の異方性を小さく抑えることができるとともに、高度なアスペクト比を有し、その所定の性能を確実に発揮することができる。

【0066】請求項2又は請求項3に記載の発明によれば、優れた特性を有する六角板状ペーマイトを効率よく製造することができる。請求項5に記載の発明によれば、優れた特性を有する六角板状アルミナを効率よく製造することができる。

(10) 特開2003-2642 (P2003-26p)

フロントページの続き

(72)発明者 木戸 健二
岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工
業 株式会社内
(72)発明者 満仲 宏文
岐阜県大垣市赤坂町2093番地 河合石灰工
業 株式会社内

(72)発明者 犬伏 昭嘉
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学 株式会社徳島研究所内
Fターム(参考) 4G030 AA36 GA01
4G076 AA02 AA10 AB06 BA12 BA38
BD01 BD02 BD10 CA02 CA25
DA01 DA02 DA30
4J002 AA001 DE146 FA01 FD01
FD06 FD09 FD13 FD17 GB00
GQ05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.